

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-201845

(43)Date of publication of application : 24.11.1983

(51)Int.Cl.

C08L 77/06

C08L 9/00

C08L 23/02

(21)Application number : 57-060806

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 12.04.1982

(72)Inventor : SHIMIZU SENZO

NOMURA ISAO

YAMAMIYA KAZUO

## (54) POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the titled composition having improved ductility, toughness and impact resistance, by compounding a modified  $\alpha$ -olefin and/or conjugated diolefin copolymer to a resin composition composed of MX nylon and nylon 66.

CONSTITUTION: The objective resin composition is prepared by melting and compounding (A) 100pts.wt. of a polyamide resin composition composed of 1W99pts.wt. of a polyamide resin (MX nylon) derived from xylylenediamine and an  $\alpha$ ,  $\omega$ -straight-chain aliphatic dibasic acid and 99W1pts.wt. of nylon 66 with (B) 3W100pts.wt. of a copolymer having structural units derived from an  $\alpha$ -olefin and/or a conjugated diolefin compound and an  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carboxylic acid (metal salt), wherein the ratio of the structural unit derived from  $\alpha$ -olefin and conjugated diolefin compound is 75W98mol%. The copolymer of the component (B) may further contain the structural unit derived from  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carboxylic acid ester.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—201845

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 77/06  
9/00  
23/02

識別記号

庁内整理番号  
7142—4 J  
6681—4 J  
6609—4 J

⑭ 公開 昭和58年(1983)11月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ ポリアミド系樹脂組成物

菱瓦斯化学株式会社高分子研究  
所内

⑯ 特 願 昭57—60806

⑰ 発 明 者 山宮和夫

⑱ 出 願 昭57(1982)4月12日

平塚市東八幡5丁目6番2号三  
菱瓦斯化学株式会社高分子研究  
所内

⑲ 発 明 者 清水仙三

平塚市東八幡5丁目6番2号三  
菱瓦斯化学株式会社高分子研究  
所内

⑳ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5  
番2号

㉑ 発 明 者 野村勇夫

平塚市東八幡5丁目6番2号三

明 細 書

1 発明の名称

ポリアミド系樹脂組成物

2 特許請求の範囲

1 (イ) キシリレンジアミンと $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪

族二塩基酸とから得られるポリアミド樹脂

1～99重量部とナイロン66 99～1

重量部とからなるポリアミド樹脂組成物

100重量部と

(ロ)  $\alpha$ -オレフィン及び/又は共役ジオレフ

イン系化合物と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸

及び/又はその金属塩とから誘導される構

造単位を持ち、所望によつてさらに $\alpha$ 、 $\beta$

-不飽和カルボン酸エステルから誘導され

る構造単位を持つ共重合体であつて、該共

重合体において $\alpha$ -オレフィン及び/又は

共役ジオレフィン系化合物から誘導される

構造単位は75～98モル%の割合で存在

している変性 $\alpha$ -オレフィン及び/又は共

役ジエン系共重合体 3～100重量部

とからなるポリアミド系樹脂組成物

2 特許請求の範囲第1項記載のポリアミド樹

脂系組成物 100重量部と無機質充填剤

5～150重量部とからなるポリアミド系樹

脂組成物

3 発明の詳細な説明

本発明は、ポリアミド系樹脂組成物に関する。

詳しくは、改良された延性、靱性及び耐衝撃性  
を有するポリアミド樹脂組成物に関する。

メタキシレンジアミンを主成分とするキシ

リレンジアミンと $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族二塩基酸

とから合成されるポリアミド樹脂(以下MXナ

イロンと略称する)は高弾性率繊維、あるいは

2軸延伸フィルムとして工業的に注目されてい

る。しかし、無延伸状態では常温で脆性破壊す

る性質をもち、耐衝撃性が劣るため長い間無延

伸製品が工業的に価値を見出し得なかつた。

宮本等はMXナイロンにガラス繊維等を配合

することにより上記欠点が大いに改善され化学

的性質、熱的性質、機械的性質等の優れた成形材料ないし成形物が得られることを見出した(特公昭54-32458)。かかるガラス繊維で強化されたMXナイロンはその優れた物性の故に、エンジニアリングプラスチックとして、その将来は大いに期待されている。しかし、なおその延性と靱性は十分と言えない。

一般にポリアミド樹脂の耐衝撃性を改善するために、種々の方法が提案されている。例えば英国特許998,439号は、線状ポリアミド50~99%及びオレフィン共重合体粒子1~50%の混合物を含んでなり、且つオレフィン共重合体が0.1~10モル%の酸基を含有する熱可塑性樹脂組成物を開示している。また米国特許3,845,163号では、成形物靱性を改良するため、 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸との共重合体で酸基の少なくとも10%が金属イオンにて中和されているイオン性共重合体との樹脂組成物とすることが示されている。しかし、これ等特許に

- 3 -

MXナイロン成形材料を得るべく鋭意研究の結果、本発明に到達した。

而して本発明は、

- (1) キシリレンジアミンと $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族二塩基酸とから得られるポリアミド樹脂 1~99重量部、好ましくは50~99重量部とナイロン66 99~1重量部、好ましくは50~1重量部とからなるポリアミド樹脂組成部 100重量部と
- (2)  $\alpha$ -オレフィン及び/又は共役ジオレフィン系化合物と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸及び/又はその金属塩とから誘導される構造単位を持ち、所望によつてさらに $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルから誘導される構造単位を持つ共重合体であつて、該共重合体において $\alpha$ -オレフィン及び/又は共役ジオレフィン系化合物から誘導される構造単位は75~98モル%、好ましくは80~98モル%の割合で存在している変性 $\alpha$ -オレフィン及び/又は共役ジエン系共重合体 3~100重

- 5 -

示された組成物は成形品の耐衝撃性についてなお不十分であり、またその組成物の成形性が十分ではない。特に組成物がガラス繊維、炭酸カルシウム等の無機充填剤を含有する場合、その成形性、流動性に問題があり改良が永年望まれていた。

MXナイロンは、ナイロン6、ナイロン66等汎用ポリアミド樹脂と基本的物性、結晶化挙動等が大きく異なるため、 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸との共重合体又はこれ等と類似の共重合体の添加等、従来汎用ポリアミド樹脂に行われている技術によるだけでは優れた性能と作業性を有する成形材料を得ることは出来ない。MXナイロンは、比較的結晶化速度がおそく、成形収縮率がきわめて小さい材料であり、成形物の金型からの離形が困難な場合がある。さらに結晶化又は成形物の固化に要する時間が長くなり、成形サイクルが著しく長くなる場合がある等多くの不都合が生ずる。

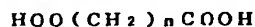
本発明者らは、成形性と耐衝撃性とに優れた

- 4 -

量部

とからなるポリアミド系樹脂組成物である。

本発明で使用するMXナイロンは、メタキシリレンジアミン単独又はメタキシリレンジアミン60重量%以上、パラキシリレンジアミン40重量%以下のジアミン混合物と一般式



で表わされる炭素数6ないし12( $n=4\sim10$ )の $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族二塩基酸、たとえば、アジピン酸、セバシン酸、スベリン酸、ウンデカン2酸、ドデカン2酸等との重縮合反応によつて合成されるポリアミド樹脂である。成形性、成形物性能等のバランスを考慮すると上記 $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族二塩基酸中でアジピン酸が特に好適である。

本発明において、ポリアミド樹脂組成物の耐衝撃性を向上させるのに添加される有用な変成 $\alpha$ -オレフィン及び/又は共役ジエン系共重合体としては、エチレン/アクリル酸イソブチル/メタクリル酸、エチレン/アクリル酸メチル

- 6 -

／メタクリル酸、エチレン／メタクリル酸メチル／メタクリル酸、エチレン／プロピレン／1,4ヘキサジエン／無水マレイン酸又はマレイン酸モノエステル、エチレン／プロピレン／ノルボルナジエン／無水マレイン酸又はマレイン酸モノエステル、エチレン／プロピレン／1,4ヘキサジエン／フマル酸、エチレン／アクリル酸、エチレン／メタクリル酸、エチレン／無水マレイン酸又はマレイン酸モノエステル等の共重合体及び該共重合体のカルボン酸部分の一部又は全部が金属塩である共重合体等であり、且つ $\alpha$ -オレフィン及び／又は共役ジエン系化合物から構造単位が75～98%の割合で存在するものである。

なお、これらの例示に明らかな如く本発明に於て $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸は無水酸及び二塩基酸モノエステルをも含めるものとする。

本発明の組成物は前記した共重合体をMXナイロンとナイロン66とからなるポリアミド樹脂組成物に熔融混合することにより製造される。

- 7 -

## 実施例 1

エチレン／メタクリル酸メチル／メタクリル酸／メタクリル酸ナトリウム共重合体（モル比95／1.5／1.8／1.7；変性炭化水素Aとする）5部、ナイロンMXD6（キシレンジアミンとアジピン酸とから得られる線状ポリアミド樹脂、以下同じ）90部、ナイロン66 5部を混合して後、単軸スクリー型押出機を用いシリンダー温度 270℃で熔融混合した後、水冷ペレット化してポリアミド系樹脂組成物を得た。このペレットを用いて試験片を成形し、物性試験に供した。試験片成形条件、試験片形状、試験法は以下の通りである。

## 試験片成形条件

|         |         |
|---------|---------|
| 金 型 温 度 | 130℃    |
| 樹 脂 温 度 | 255℃    |
| 射 出 時 間 | 15 sec. |
| 冷 却 時 間 | 15 sec. |

## 試 験 法

引 張 強 度    ASTM D 638

- 9 -

ポリアミド樹脂組成物に耐衝撃性を付与するために有効な共重合体の添加量は、ポリアミド樹脂組成物 100重量部に対し3～100重量部でありこれ等樹脂に前もつて混合機で混合した後スクリー型押出機、あるいはこれに類似した装置で製造される。押出温度はポリアミド樹脂の融点より5～50℃高い温度範囲が好ましい。

本発明の組成物は通常のこの種組成物の場合と同様1種又は2種以上の通常の添加剤、例えば酸化、熱及び紫外線等による劣化に対する安定剤、防止剤、核化剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤、滑剤等で変性する態様も含まれる。

また本発明のポリアミド樹脂組成物 100重量部に対しガラス繊維、炭酸カルシウム等無機質の充填剤 5～150重量部を添加してなるポリアミド系樹脂組成物は、更に諸物性の著しく改良されたものであり、しかも成形性、流動性にも優れている。

以下実施例、比較例により説明する。

- 8 -

|                |            |
|----------------|------------|
| 伸            び | ASTM D 638 |
| 引 張 弾 性 率      | ASTM D 638 |
| 曲 げ 強 度        | ASTM D 790 |
| 曲 げ 弾 性 率      | ASTM D 790 |
| アイゾット衝撃        | ASTM D 256 |
| 熱 変 形 温 度      | ASTM D 648 |

試験結果を表1に示した。

## 実施例2～5及び比較例1、2

実施例1と同様にして、表1に示した配合に基づきポリアミド系樹脂組成物を得た。これ等の成形材料を用い試験片を成形し物性試験に供した。これ等の結果を表-1に示した。

比較例1ではナイロンMXD6の成形材料としての評価を、比較例2ではナイロンMXD6 95重量部とナイロン66 5重量部とを熔融混合して得られる成形材料の評価を行なった。

## 実施例 6

エチレン／メタクリル酸／メタクリル酸メチ

- 10 -

ル／メタクリル酸マグネシウム（モル比 8 2  
／7／4／7、変性炭化水素 B） 10 重量部、  
ナイロン M X D 6 45 重量部、ナイロン 6 6  
5 重量部とガラス繊維（3 mm チョツプトストラ  
ンド） 40 重量部を混合機で混合した後、単  
軸スクリー型押出機を用い、シリンダー温度  
270℃で熔融混合した後、水冷し、ペレット  
化しポリアミド系樹脂組成物を得た。このペレ  
ットを用い試験片を成形し、物性測定に供した。  
試験の成形条件、試験方法は実施例 1 と同様  
に行つた。配合処方、物性測定結果を表 1 に  
示した。

## 実施例 7～9

実施例 6 と同様の方法でポリアミド系樹脂組  
成物を得、物性試験に供した。配合処方、成形  
条件、物性測定結果を表 1 に示した。

## 実施例 10～12

実施例 6 と同様の方法で各種変性炭化水素を

用いてポリアミド系樹脂組成物を得た。

変性炭化水素 C；エチレン／アクリル酸イソ  
ブチル／メタクリル酸／メタクリル酸亜  
鉛＝95／1／2／2（モル比）

変性炭化水素 D；エチレン／プロピレン／マ  
レイン酸モノメチルエステル／マレイン  
酸＝55／41／2／2（モル比）

変性炭化水素 E；エチレン／アクリル酸メチ  
ル／アクリル酸ナトリウム＝93／5／  
2（モル比）

配合処方と得られたポリアミド系樹脂の成形  
片の物性試験結果を表 1 に示した。

- 11 -

- 12 -

表 1

| 実施例（比較例）         |   | (1)  | (2)  | 1    | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    |
|------------------|---|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 配<br>合           | ナイロン M X D 6                                | 100  | 95   | 90   | 85    | 75    | 65    | 55    | 45    | 5     | 35    | 25    | 45    | 45    | 45    |
|                  | ナイロン 6 6                                    | 0    | 5    | 5    | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 45    | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     |
|                  | 変性炭化水素                                      | 0    | 0    | A, 5 | A, 10 | A, 20 | A, 30 | A, 40 | B, 10 | B, 10 | B, 20 | B, 30 | C, 10 | D, 10 | E, 10 |
|                  | ガラス繊維                                       | 0    | 0    | 0    | 0     | 0     | 0     |       | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    |
| 成<br>形<br>条<br>件 | 金 型 温 度                                     | 130  | 130  | 130  | 130   | 130   | 130   | 130   | 130   | 130   | 130   | 130   | 130   | 130   | 130   |
|                  | 冷 却 時 間                                     | 25   | 15   | 15   | 15    | 15    | 15    | 15    | 15    | 15    | 15    | 15    | 15    | 15    | 15    |
| 物<br>性           | 引 張 強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )               | 959  | 950  | 943  | 904   | 707   | 547   | 467   | 2020  | 1950  | 1610  | 1350  | 2010  | 2050  | 1950  |
|                  | 伸 び 率 (%)                                   | 2.1  | 2.0  | 2.8  | 3.8   | >10   | >10   | >10   | 2.2   | 2.3   | 2.3   | 2.8   | 2.2   | 2.2   | 2.4   |
|                  | 引張弾性率 (10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup> ) | 51.3 | 52.0 | 43.8 | 34.7  | 30.8  | 23.5  | 20.2  | 155   | 142   | 132   | 118   | 150   | 155   | 145   |
|                  | 曲 げ 強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )               | 1815 | 1800 | 1535 | 1425  | 1094  | 818   | 640   | 2720  | 2450  | 2040  | 1720  | 2700  | 2750  | 2650  |
|                  | 曲げ弾性率 (10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup> ) | 47.7 | 46.0 | 41.5 | 36.1  | 28.9  | 22.3  | 17.5  | 115   | 103   | 93    | 81    | 115   | 115   | 110   |
|                  | アイソット衝撃 <sup>1/2</sup> ° (ノツチつき kgcm/cm)    | 1.61 | 1.60 | 3.2  | 4.8   | 7.6   | 14.5  | 23.5  | 10.0  | 11.5  | 10.8  | 12.5  | 10.0  | 12.0  | 11.5  |
|                  | アイソット衝撃 <sup>1/2</sup> ° (ノツチなし kgcm/cm)    | 42.6 | 38.0 | 39.0 | 45.1  | 129.8 | >156  | >156  | 86.3  | 87.0  | 62.0  | 65.0  | 86.3  | 86.0  | 92.0  |
|                  | 熱変形温度 (℃)                                   | 92   | 93   | 92   | 94    | 93    | 88    | 82    | 216   | 223   | 208   | 204   | 216   | 215   | 210   |

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社  
代表者 長 野 和 吉

## 手続補正書

昭和58年 8月28日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

昭和57年特許願第60806号

## 2. 発明の名称

ポリアミド系樹脂組成物

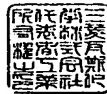
## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名称 三菱瓦斯化学株式会社

代表者 長 野 和 吉



## 4. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄及び「発明の詳細な説明」の欄

## 5. 補正の内容

## (1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄

別紙記載のとおり

(1)

方式  
審査

別紙（特許請求の範囲）

1 イ キシリレンジアミンと $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族二塩基酸とから得られるポリアミド樹脂1～99重量部とナイロン66 99～1重量部とからなるポリアミド樹脂組成物100重量部と

ロ  $\alpha$ -オレフィン及び/又は共役ジオレフィン系化合物と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸及び/又はその金属塩とから誘導される構造単位を持ち、所望によってさらに $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルから誘導される構造単位を持つ共重合体であつて、該共重合体において $\alpha$ -オレフィン及び/又は共役ジオレフィン系化合物から誘導される構造単位は75～98モル%の割合で存在している変性 $\alpha$ -オレフィン及び/又は共役ジオレフィン系共重合体 3～100重量部

とからなるポリアミド系樹脂組成物

(1)

## (2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## ① 明細書第2頁第10行目

「ポリアミド樹脂組成物」を「ポリアミド系樹脂組成物」に訂正する。

## ② 明細書第5頁第8～9行目

「ポリアミド樹脂組成部」を「ポリアミド樹脂組成物」に訂正する。

## ③ 明細書第5頁第20行目、第6頁第18～19行目及び第7頁第1.2行目

「共役ジエン系」を「共役ジオレフィン系」に訂正する。

## ④ 明細書第7頁第13行目

「から構造単位」を「から誘導される構造単位」に訂正する。

## ⑤ 明細書第8頁第14行目

「ポリアミド樹脂組成物」を「ポリアミド系樹脂組成物」に訂正する。

## ⑥ 明細書第9頁第5～6行目

「キシリレンジアミン」を「メタキシリレンジアミン」に訂正する。

## 6. 添付書類の目録

別紙（特許請求の範囲）

1 通

(2)

2 特許請求の範囲第1項記載のポリアミド系樹脂組成物 100重量部と無機充填剤5～150重量部とからなるポリアミド系樹脂組成物

(2)